

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/063661 A1(51) 国際特許分類: C07C 17/20, 17/093, 19/08,
22/08, C07D 233/58, 213/61, C07B 39/00(74) 代理人: 榎本 雅之, 外(ENOMOTO, Masayuki et al.);
〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号
住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019671

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 21 日 (21.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-429133

2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003) JP

特願 2003-429134

2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003) JP

特願 2004-068703 2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004) JP

特願 2004-182102 2004 年 6 月 21 日 (21.06.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 萩谷 弘寿 (HAGIYA, Koji) [JP/JP]; 〒5670833 大阪府茨木市学園町 5-4-405 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

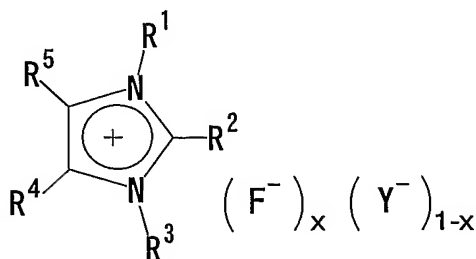
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUORINATING AGENT AND METHOD FOR PRODUCING FLUORINE-CONTAINING COMPOUND USING SAME

(54) 発明の名称: フッ素化剤およびそれを用いる含フッ素化合物の製造方法



(1)

(57) Abstract: A method for producing a fluorine-containing organic compound represented by the following formula (7): R-F_m (7) (wherein R is as defined below and m represents an integer satisfying the inequality: 1 ≤ m < n) is characterized by reacting a fluorinating agent represented by the following formula (1): (1) (wherein R¹ and R³ may be the same or different and respectively represent an optionally substitutedalkyl group; R², R⁴ and R⁵ may be the same or different and respectively represent an hydrogen atom or an optionally substituted alkyl group; x satisfies 0 < x ≤ 1; and Y⁻ represents a monovalent anion other than a fluoride ion) with an organic compound represented by the following formula (6): R-L_n (6) (wherein R represents a substituted or unsubstituted saturated hydrocarbon group or a substituted or unsubstituted aromatic group; L represents a leaving group; and n represents an integer not less than 1). Also disclosed is a fluorinating agent used in the above-mentioned reaction.

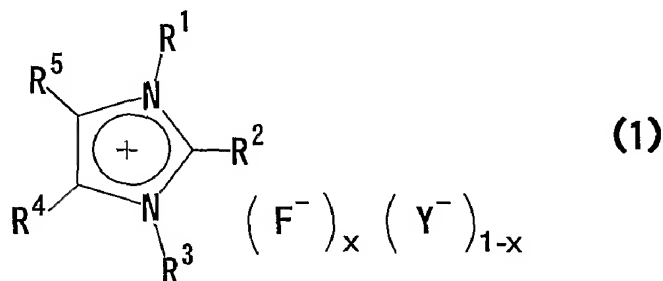
[続葉有]

WO 2005/063661 A1



(57) 要約:

式 (1) :



(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表し、 R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表し、 $0 < x \leq 1$ であり、 Y^- はフッ化物イオン以外の 1 価のアニオンを表す。) で示されるフッ素化剤を式 (6) :



(式中、 R は、置換もしくは無置換の飽和炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族基を表し、 L は脱離基を表し、 n は 1 以上の整数を表す。) の有機化合物と反応させることを特徴とする式 (7) :



(式中、 R は前記のとおりであり、 m は、不等式： $1 \leq m \leq n$ を満たす整数を表す。) で表される含フッ素有機化合物の製造方法および当該反応に用いるフッ素化剤に関する。

明 細 書

フッ素化剤およびそれを用いる含フッ素化合物の製造方法

技術分野

- 5 本発明は、医薬化合物および電子材料をはじめとする各種化学製品およびその合成中間体等として重要な含フッ素化合物の製造法およびフッ素化剤に関する。

背景技術

- 10 フッ素化剤として、フッ化カリウムをハロゲン化合物やスルホン酸エステル類など求核置換反応を受ける化合物に反応させてハロゲン原子やスルホニルオキシ基をフッ素原子に置換する方法（例えば、特許文献1、特許文献2、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3）が知られている。

- 15 また四級アンモニウムフルオライドをフッ素化剤として用いる方法（例えば、非特許文献4参照。）および四級アンモニウムフルオライドとフッ化セシウムとを併用する方法（例えば、非特許文献5参照。）などが知られている。さらに、フッ化水素を包含し、腐食性および毒性の高いフッ化水素酸を用いて合成される四級アンモニウムビフルオライドあるいは四級ホスホニウムビフルオライドを用いる方法（非特許文献6、特許文献3および4参照。）などが知られている。

特許文献1：国際公開特許WO02/092608号公報

- 20 特許文献2：国際公開特許WO03/076366号公報

特許文献3：特開昭61-161224号公報

特許文献4：特開平4-124146号公報

非特許文献1：J. Amer. Chem. Soc., 78, 6034 (1956)

- 25 非特許文献2：Chemistry Lett., 761 (1981)

非特許文献3：Synthesis, 920 (1987)

非特許文献4：J. Org. Chem., 49, 3216 (1984)

非特許文献5：Synthetic Commun., 18, 1661 (1988)

8)

非特許文献6：Tetrahedron Lett., 28, 4733 (1987)

また、電解質原料としての1-エチル-3-メチルイミダゾリウムフルオリド
 5 が、対応するイミダゾリウム炭酸塩のメタノール溶液とフッ化アンモニウムを反応させるかあるいはフッ化カリウムと水溶媒中で反応させて得られることが知られており
 (非特許文献8および特許文献5参照)、さらに1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライドとフッ化水素とを反応させ、フッ化水素付加体として得る方法が知ら
 10 ドの水和物が1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムフルオリドヘキサフルオロホスフェイトを熱分解することにより製造されることも知られている(非特許文献9参照)。

特許文献5：特開2003-335734号公報

非特許文献7：J. Fluorine Chem., 99, 1 (1999)

15 非特許文献8：Electrochemical and Solid-State Letters, 5 (6) A119-A121 (2002)

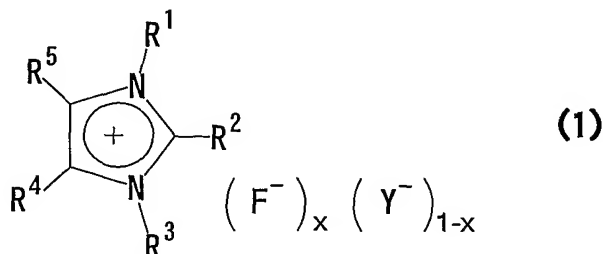
非特許文献9：Green Chemistry, 2003, 5, 361-363

20 発明の開示

本願発明によれば、含フッ素化合物が容易に製造できる。

本発明の第一の態様は、

式(1)：



25 (式中、R¹ および R³ は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよい

アルキル基を表し、

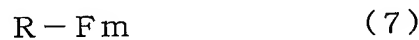
R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表し、 $0 < x \leq 1$ であり、

Y^- はフッ化物イオン以外の 1 価のアニオンを表す。) で示されるイミダゾ
5 リウム塩を式 (6) :



(式中、R は、置換もしくは無置換の飽和炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族基を表し、L は脱離基を表し、n は 1 以上の整数を表す。) の有機化合物と反応させることを特徴とする式 (7) :

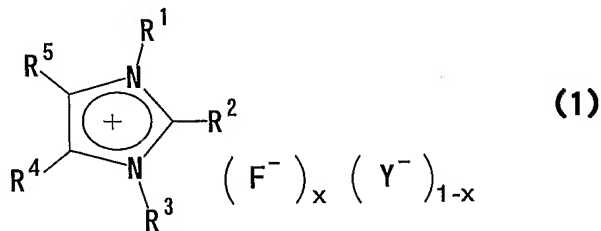
10



(式中、R は前記のとおりであり、m は、不等式： $1 \leq m \leq n$ を満たす整数を表す。

) で表される含フッ素有機化合物の製造方法である。

本発明の第二の態様は、式 (1) :



15

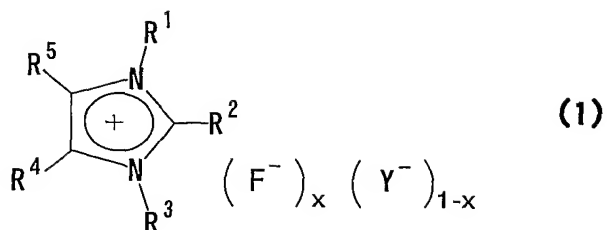
(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表し、

R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表し、 $0 < x \leq 1$ であり、

20 Y^- はフッ化物イオン以外の 1 価のアニオンを表す。

ただし、 $x = 1$ のとき、 R^1 と R^3 のいずれか一方がメチル基を表わし、他方がエチル基である場合を除く。) で示されるイミダゾリウム塩無水物に関する。

本発明の第三の態様は、式 (1) :

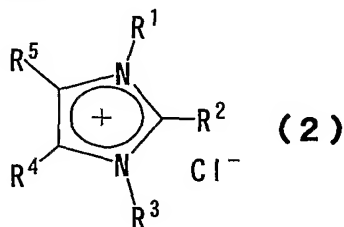


(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表し、

R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表し、 $0 < x < 1$ であり、

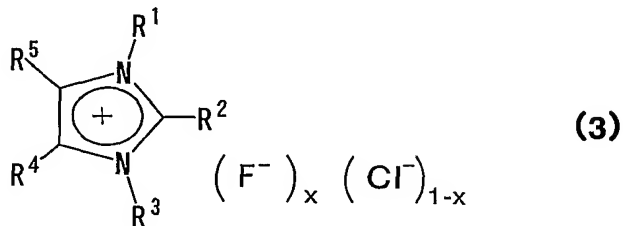
Y^- はフッ化物イオン以外の 1 価のアニオンを表す。) のイミダゾリウム塩に関する。

本発明の第四の態様は、式 (2) :



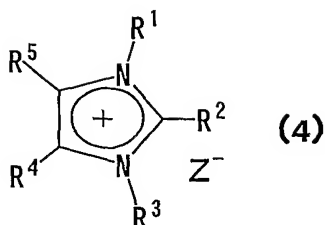
(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表し、

R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表す。) で示されるアルキル置換イミダゾリウムクロライドとフッ化銀とを反応させることを特徴とする式 (3) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は上記と同じ意味を表し、 $0 < x \leq 1$ である。) で示されるイミダゾリウム塩の製造方法に関する。

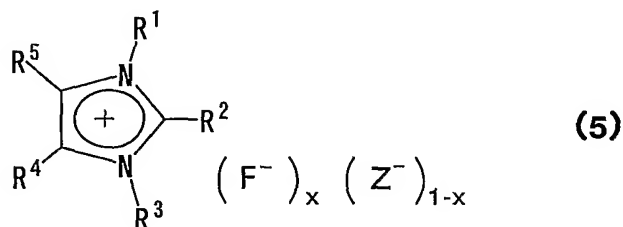
本発明の第五の態様は、式 (4) :



(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表し、

R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換
5 されていてもよいアルキル基を表し、

Z^- は塩化物イオンまたは臭化物イオンを表す。) のイミダゾリウム塩をフッ化カリウムとメタノール中で反応させることを特徴とする式 (5) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および Z は上記と同じ意味を表し、 $0 < x \leq$
10 1である。) で示されるフッ化物イオン含有アルキル置換イミダゾリウム塩の製造方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

まず、式 (1) で示されるフッ化物イオンを含有するアルキル置換イミダゾリウム
15 塩 (以下、フッ素化剤 (1) と略記する。) について説明する。

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 で表されるアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、*n*-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、
20 テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、シクロプロピル基、2, 2-ジメチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メンチル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状の C_{1-20} のアルキル基が例示される。

かかるアルキル基は、下記A～Iの置換基群より選ばれる少なくともひとつの置換基で置換されていてもよい。

A: C1-20のアルコキシ基およびフッ素置換のC1-20のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基等）。

B: C6-20のアリール基（例えばフェニル基）、およびアルキル基（例えば、C1-3のアルキル基）および/またはアルコキシ基（例えば、C1-3のアルコキシ基）置換のC6-20アリール基（具体的には、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基など）。

C: C6-20のアリールオキシ基（例えばフェノキシ基等）、並びにアルキル基（例えば、C1-3のアルキル基）および/またはアルコキシ基（例えば、C1-3のアルコキシ基）置換のC6-20アリールオキシ基（例えば、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、3-フェノキシフェノキシ基等）。

D: C7-20のアラルキルオキシ基、並びにアルキル基（例えば、C1-3のアルキル基）および/またはアルコキシ基（例えば、C1-3のアルコキシ基）置換のC7-20アラルキルオキシ基（例えばベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、4-メトキシベンジルオキシ基、3-フェノキシベンジルオキシ基等）。

E: フッ素原子。

F: C2-20のアルキルカルボニル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基等）；

G: C7-20のアリールカルボニル基（例えばベンゾイル基など）、並びにアルキル基（例えば、C1-3のアルキル基）および/またはアルコキシ基（例えば、C1-3のアルコキシ基）置換のC7-20のアリールカルボニル基（例えばベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基等）。

H: C8-20のアラルキルカルボニル基（例えばベンジルカルボニル基）、並びにアルキル基（例えば、C1-3のアルキル基）および/またはアルコキシ基（例えば、C1-3のアルコキシ基）置換のC8-20のアラルキルカルボニル基（例えば、4-メチルベンジルカルボニル基、4-メトキシベンジルカルボニル基等）。

I : カルボキシ基。

置換されたアルキル基の例としては、例えば、フルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、ベンジル基、4-フルオロベンジル基、4-メチルベンジル基、フェノキシメチル基、2-オキソ
5 プロピル基、2-オキソブチル基、フェナシル基、2-カルボキシエチル基等が例示される。

$0 < x < 1$ の場合の Y^- としては、例えば塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン等のフッ化物イオン以外のハロゲン化物イオン；例えばテトラフルオロホウ酸アニオン等のホウ酸イオン；例えばヘキサフルオロリン酸アニオン等のリン酸イオン
10 ；例えばヘキサフルオロアンチモン酸アニオン等のアンチモン酸イオン；例えばトリフルオロメタンスルホン酸アニオン等のスルホン酸イオン；硝酸イオン；例えば炭酸イオン、メチル炭酸イオンなどの炭酸イオン；例えば酢酸イオン、トリフルオロ酢酸イオンなどのカルボン酸イオン；例えばビス（トリフルオロメチルスルホニル）アミドアニオン等のアミドイオン；などが例示される。

15 x は、 $0 < x \leq 1$ の範囲で任意に選択できる。 x が 0 に近くなればフッ素化効率が低下し、 x が 1 に近づけば融点が高くなる傾向があるため、より低温側で効率よくフッ素化を行う目的において、 $0.4 < x < 0.9$ 程度の範囲が好ましい。

かかるフッ素化剤 (1) としては、 $x = 1$ の場合、例えば 1, 3-ジメチルイミダゾリウムフルオライド、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムフルオライド、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウムフルオライド、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムフルオライド、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムフルオライド、1, 3-ジエチルイミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-(n -プロピル)イミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-(n -ブチル)イミダゾリウムフルオライド
20 、1, 2-ジメチル-3-(n -ブチル)イミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-(n -ペンチル)イミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-(n -ヘキシル)イミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-(n -オクチル)イミダゾリウムフルオライド、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウムフルオライド、1, 3-ジメチル-2-(n -プロピル)イミダゾリウムフルオライド、1, 3-ジメチル-2-(n -ブチル)イミダゾリウムフルオライド、1-ドデシル-2-メチル-3-ベン
30 ジルイミダゾリウムフルオライド、1-エトキシメチル-3-メチルイミダゾリウ

ムフルオライド、1-メチル-3-(メトキシエトキシメチル)イミダゾリウムフルオライド、1-トリフルオロメチル-3-メチルイミダゾリウムフルオライド等のアルキル置換イミダゾリウムフルオライドが例示される。

また、式(1)において、 $0 < x < 1$ の場合のイミダゾリウム塩の具体例として

5 は、例えば1, 3-ジメチルイミダゾリウムカチオン、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムカチオン、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウムカチオン、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムカチオン、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムカチオン、1, 3-ジエチルイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(n-プロピル)イミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムカチオン、1,

10 2-ジメチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(n-ペンチル)イミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(n-ヘキシル)イミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(n-オクチル)イミダゾリウムフルオライド、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウムカチオン、1, 3-ジメチル-2-(n-プロピル)イミダゾリウムカチオン、1, 3-ジメチル-2-(n-ブチル)イミダゾリウムカチオン、1-ドデシル-2-メチル-3-ドデシルイミダゾリウムカチオン、1-エトキシメチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-メチル-3-(メトキシエトキシメチル)イミダゾリウムフルオライド、1-トリフルオロメチル-3-メチルイミダゾリウムカチオン、1-(n-ドデシル)-2-メチル-3-

15 n-ベンジルイミダゾリウムカチオン等のイミダゾリウムカチオンと、例えばフッ化物イオンと塩化物イオンの両者からなるイミダゾリウム塩が例示され、さらに上記イミダゾリウム塩の塩化物イオンが、それぞれ臭化物イオン、ヨウ化物イオン、テトラフルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、ヘキサフルオロアンチモン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン、硝酸アニオン、炭酸アニオン、

20 酢酸アニオン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドアニオン等で置き換えられたイミダゾリウム塩などが例示される。

本発明のフッ素化剤のイミダゾリウム塩(1)には、特に明記しない限り、無水塩もしくは例えば水や極性溶媒あるいは両者などの求核置換フッ素化反応に不活性な化合物と錯体を形成しているものも含まれる。

30 かかるフッ素化剤(1)は、例えばフッ化銀やフッ化カリウム等のフッ化物と式(1)において $0 \leq x < 1$ であるイミダゾリウム塩との塩交換反応などの方法を用いて製造することができる。また、例えば、式(1)において $0 \leq x < 1$ であるイミダ

ゾリウム塩と $x = 1$ であるイミダゾリウムフルオライドとを混合することにより、 x が任意の値になるように調製してもよい。

かかるイミダゾリウムクロライド (1) は、例えば置換イミダゾール化合物とアルキルクロライドとの反応 (例えば、Tetrahedron, 59, 2253 (2003) 参照。) 等の公知の方法に準じて製造することができる。

以下、フッ化銀およびフッ化カリウムを用いる塩交換反応によるイミダゾリウム塩フッ化物の製造方法について詳細に述べる。

まず、式 (2) のイミダゾリウムクロライドとフッ化銀とを作用させることを特徴とする式 (3) のクロライドアニオンおよびフルオライドアニオン含有イミダゾリウム塩の製造方法 (以下、イミダゾリウム塩 (3) と略記する。) の製造方法について説明する。

フッ化銀には 1 価のものと 2 価のものがあり、どちらも使用することができるが、好ましくは 1 価のフッ化銀が用いられる。また、1 価のフッ化銀としてはフッ化銀 (I) と亜フッ化銀の 2 種類が例示されるが、コスト面からより好ましくはフッ化銀 (I) が用いられる。

フッ化銀の使用量は、式 (3) において $0 < x \leq 1$ の範囲で x が所望の値となるように適宜調整して用いることができる。例えば、イミダゾリウム塩 (3) として $x = 1$ のイミダゾリウムフルオライドを所望の場合は、イミダゾリウムクロライド (2) 1 モルに対して、フッ化銀を 1 モル以上用いれば目的を達成することができ、通常は 1 ~ 2 モルの範囲であり、好ましくは 1.0 ~ 1.1 モル程度の範囲である。

本反応は通常、有機溶媒もしくは水またはそれらの混合溶媒の存在下において実施するが、溶媒を用いることなく実施してもよい。

有機溶媒としては、例えばメチル tert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル溶媒；例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド溶媒；スルホラン、ジメチルスルフォキシドなどの含イオウ溶媒；などが例示される。

溶媒の使用量は特に制限されないが、容積効率等を考慮すると、アルキル置換イミダゾリウムクロライド (2) 1 重量部に対して、通常 100 重量部以下程度である。

反応温度は、通常 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 程度の範囲である。

反応試剤の混合順は特に制限されず、例えば反応温度条件下のイミダゾリウムクロライド (2) を含む溶液中にフッ化銀を添加してもよいし、その逆でもよい。また

、両試剤および溶媒を同時に混合してから反応温度を調整してもよい。

本反応は、常圧条件下で実施してもよいし、加圧条件下で実施してもよい。

反応終了後は通常、イオン交換で生成した塩化銀が系中で沈殿するので、これをろ過またはデカンテーション等、通常の方法を用いて除去した後、得られた溶液を濃縮処理することにより、フッ化物イオン含有アルキル置換イミダゾリウム塩（3）を取り出すことができる。取り出したフッ化物イオン含有アルキル置換イミダゾリウム塩（3）は、例えば晶析、カラムクロマトグラフィー等の手段によりさらに精製してもよい。

反応の終点は、例えばイオンクロマトグラフィー等の通常の方法により確認してもよいが、塩化銀が沈殿する場合には、その沈殿の増加が見られなくなった時点

を終点としてもよい。

イミダゾリウム塩（4）とフッ化カリウムとをメタノール中で作用させることにより、イミダゾリウム塩（5）を得ることもできる。

フッ化カリウムは市販のものをそのまま用いることができ、その使用量は特に制限されないが、イミダゾリウム塩（4）1モルに対して、通常は0.4～2モル程度用いれば本発明の目的が達成される。

本発明で用いられるメタノールは、少量の水や他の有機溶媒を含んでいてもよく、通常はメタノール含量が90%以上程度のものを用いる。その使用量は特に制限されないが、イミダゾリウム塩（4）1重量部に対して、通常100重量部以下程度である。

反応温度は、通常-20～200℃程度の範囲である。

イミダゾリウム塩（5）における x は、 $0 < x \leq 1$ の範囲の値であり、所望の x の値により、主にフッ化カリウムおよびメタノールの使用量、含水量ならびに反応温度などを適宜決めて反応を行えばよい。

反応試剤の混合順は特に制限されず、例えば反応温度条件下のイミダゾリウム塩（4）を含む溶液中にフッ化カリウムを添加してもよいし、その逆でもよい。また、両試剤および溶媒を同時に混合してから反応温度を調整してもよい。

本反応は、常圧条件下で実施してもよいし、加圧条件下で実施してもよい。また、反応の進行は、例えばイオンクロマトグラフィー、NMR、IR等の通常の方法により確認することができる。

反応終了後は通常、イオン交換で生成した塩化カリウムまたは臭化カリウムが系中に析出するので、これを例えば、ろ過またはデカンテーション等の通常の方法を用

いて除去した後、得られた溶液を濃縮処理することにより、アルキル置換イミダゾリウム塩（５）が得られる。濃縮処理の途中で、塩化カリウムまたは臭化カリウムおよび残存したフッ化カリウムが析出する場合には、それら無機塩を、上記した通常の方法により除去した後、再度濃縮処理を行ってもよい。得られたイミダゾリウム塩（５）は、必要により、例えば晶析、カラムクロマトグラフィ等の手段によりさらに精製してもよい。

式（６）：



（式中、Rは、置換もしくは無置換の飽和炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族基を表し、Lは、脱離基を表し、nは1以上の整数（典型的には、1、2、もしくは3を表す。）の有機化合物と反応させることを特徴とする式（７）：



（式中、Rは前記のとおりであり、mは、不等式： $1 \leq m \leq n$ を満たす整数を表す。）で表される含フッ素有機化合物の製造方法について以下説明する。

Rで表される飽和炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、n-デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基等の直鎖状または分枝鎖状のC1-20のアルキル基が例示される。

置換飽和炭化水素基の置換基としては、下記のような置換基が例示される。

例えば、C5-20のアリール基（例えば、2-ピリジル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等）、並びにアルキル基（例えば、C1-3のアルキル基）、アルコキシ基（例えば、C1-3のアルコキシ基）、アルコキシアルキル基（例えば、C1-3のアルコキシ置換のC1-3アルキル基）およびフッ素原子から選ばれる少なくともひとつで置換されたC5-20アリール基（具体的には、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基、3-フェノキシフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルフェ

ニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルフェニル基等)、

C1-20のアルコキシ基およびフッ素置換のC1-20のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基等）、

C6-20のアリールオキシ基（例えばフェノキシ基等）、並びにアルキル基（例えば、C1-3のアルキル基）および/またはアルコキシ基（例えば、C1-3のアルコキシ基）置換のC6-20アリールオキシ基（例えば、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、3-フェノキシフェノキシ基等）、

C7-20のアラルキルオキシ基、並びにアルキル基（例えば、C1-3のアルキル基）、アルコキシ基（例えば、C1-3のアルコキシ基）、アルコキシアルキル基（例えば、C1-3のアルコキシ置換のC1-3アルキル基）、フェノキシ基およびフッ素原子から選ばれる少なくともひとつで置換されたC7-20アラルキルオキシ基（例えば、ベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、4-メトキシベンジルオキシ基、3-フェノキシベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシベンジルオキシ基、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メトキシメチルベンジルオキシ基等）、

フッ素原子、

C2-20のアルキルカルボニル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基等）、

C7-20のアリールカルボニル基（例えばベンゾイル基など）、並びにアルキル基（例えば、C1-3のアルキル基）および/またはアルコキシ基（例えば、C1-3のアルコキシ基）置換のC7-20のアリールカルボニル基（例えばベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基等）、

C8-20のアラルキルカルボニル基（例えばベンジルカルボニル基）、並びに

アルキル基（例えば、C 1－3 のアルキル基）および/またはアルコキシ基（例えば、C1－3 のアルコキシ基）置換の C 8－20 のアラルキルカルボニル基（例えば、4－メチルベンジルカルボニル基、4－メトキシベンジルカルボニル基等）、およびカルボキシ基などである。

- 5 置換された飽和炭化水素基の具体例としては、例えばフルオロメチル、トリフルオロメチル、メトキシメチル、エトキシメチル、メトキシエチル、トリル(tolyl)、4－メトキシトリル(4-methoxytolyl)、3－フェノキシトリル、2, 3, 5, 6－テトラフルオロトリル、2, 3, 5, 6－テトラフルオローパラキシリル、2, 3, 5, 6－テトラフルオロー4－メトキシトリル、2, 3, 5, 6－テトラフルオロー4－メトキシメチルトリル、2－プロピルナフチル、メチルイソブチルケトン、フェナシル、4－メチルフェナシル、フェニルアセチル等が例示される。置換もしくは無置換の飽和炭化水素基の飽和炭化水素基としては、1級または2級の飽和炭化水素基が好ましく、1級の飽和炭化水素基がより好ましい。
- 10

- Rで表される芳香族基としては、例えばフェニル、ナフチル基等の炭化水素系芳香族基、および、例えばピリジン、キノリン等の複素芳香族基が例示される。
- 15

置換芳香族基の置換基の例としては、前記A～Iまたは前記の置換飽和炭化水素基の置換基として例示したものに加えてスルホンアミド基、シアノ基、アミド基が例示される。

- また、これら置換基のうち、隣接する置換基同士が結合して、その結合炭素原子とともに環を形成してもよい。これらの芳香族基に置換していてもよい置換基のうち、反応性の点において電子吸引性の置換基が好ましく、かかる電子吸引性の置換基としては、例えばフッ素原子、置換されていてもよいアルキルカルボニル基、置換されていてもよいアラルキルカルボニル基、置換されていてもよいアリールカルボニル基、カルボキシ基、スルホンアミド基、シアノ基等が例示される。
- 20

- 25 置換された芳香族化合物としては、例えばシアノベンゼン、テレフタロニトリル、イソフタロニトリル、オルソフタロニトリル、フルオロベンゼン、1, 4－ジフルオロベンゼン、ベンゼンスルホンアミド、ビフェニル、2－フェニルナフタレン、ジフェニルエーテル、3－メチルピリジン、4－フェニルピリジン、ベンゾフェノン、

1, 2-ジフェニルエタノン等が例示される。

Lとしては、例えば塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、スルホ基、置換
されていてもよいアルキルスルホニルオキシ基、置換されていてもよいアリールスル
ホニルオキシ基、置換されていてもよいアルキルカルボニルオキシ基または置換され
5 ていてもよいアリールカルボニルオキシ基等が例示される。かかる置換基を2以上有
する場合には、それらは互いに同一であってもよいし、相異なってもよい。

置換されていてもよいアルキルスルホニルオキシ基としては、例えばメタンスルホ
ニルオキシ基、エタンスルホニルオキシ基、トリフルオロメタンスルホニルオキシ基
などが挙げられ、

10 置換されていてもよいアリールスルホニルオキシ基としては、例えばパラトルエ
ンスルホニルオキシ基、ベンゼンスルホニルオキシ基、1-ナフタレンスルホニルオ
キシ基などが挙げられ、

置換されていてもよいアルキルカルボキシ基としては、例えばトリフルオロア
セトキシ基、ペンタフルオロエチルカルボニルオキシ基などが挙げられ、

15 置換されていてもよいアリールカルボニルオキシ基としては、例えばテトラフル
オロベンゾイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基などが例示される。

式(6)の化合物としては、例えば1-クロロブタン、1-ブロモブタン、1-ヨ
ードブタン、1-クロロペンタン、1-ブロモペンタン、1-クロロ-4-ブロモブ
タン、1-クロロヘキサン、1-ブロモヘキサン、1, 6-ジブロモヘキサン、1-
20 クロロヘプタン、1-ブロモヘプタン、2-クロロヘプタン、2-ブロモヘプタン、
1-クロロオクタン、1-ブロモオクタン、2-クロロオクタン、2-ブロモオクタ
ン、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、4-メトキシベンジルクロライド、
4-メチルベンジルブロマイド、3, 4, 5-トリフルオロベンジルブロマイド、パ
ラトルエンスルホン酸n-ブチル、メタンスルホン酸n-ブチル、パラトルエンスル
25 ホン酸n-ペンチル、メタンスルホン酸n-ペンチル、パラトルエンスルホン酸n-
ヘキシル、メタンスルホン酸n-ヘキシル、パラトルエンスルホン酸n-ヘプチル、
メタンスルホン酸n-ヘプチル、パラトルエンスルホン酸n-オクチル、メタンスル
ホン酸n-オクチル、トリフルオロ酢酸n-ブチル、テトラフルオロ安息香酸n-ブ

チル、トリフルオロ酢酸 *n*-オクチル、4-クロロニトロベンゼン、4-ブロモニトロベンゼン、2-クロロニトロベンゼン、2-ブロモニトロベンゼン、4-シアノクロロベンゼン、4-シアノブロモベンゼン、1-クロロ-2, 4-ジニトロベンゼン、テトラクロロテレフタルニトリル、テトラクロロイソフタルニトリル、
5 ロオルソフタルニトリル、1, 3-ジクロロ-4, 6-ジニトロベンゼン、2-クロロキノリン、2-クロロ-5-ニトロピリジン、2-クロロ-5-トリフルオロメチルピリジン等が例示される。

置換基Lを2以上有する有機化合物を用いる場合には、それらは相異なる置換基であってよく、通常は以下のような反応性を示し、最も反応性が高い置換基のみがフッ素原子に置換されることもあるし、反応条件によっては同一または相異なる2以上の置換基がフッ素原子に置換されることもある。

Rで表される、置換されていてもよい芳香族基が炭化水素系芳香族基の場合は、通常、パラ位やオルト位に電子吸引性の置換基を持つ求核置換フッ素化反応を受ける置換基が優先的にフッ素原子に置換される。例えば、4-クロロニトロベンゼンの反応
15 において、塩素原子とニトロ基はともに求核置換フッ素化反応を受ける置換基であるが、より電子吸引性の高いニトロ基をパラ位に持つ塩素原子が優先的にフッ素原子に置換され、通常は4-フルオロニトロベンゼンが選択的に生成する。もちろん、例えばフッ素化剤(1)を大過剰量用いる等、反応条件を適宜選択すればニトロ基もフッ素原子に置換され、パラジフルオロベンゼンを得ることもできる。

20 また、Rが置換されていてもよい複素芳香族化合物である場合は、通常、複素芳香環を構成するヘテロ原子に対して、2位、4位または6位の求核フッ素化反応を受ける置換基が優先的にフッ素原子に置換される。例えば、2-クロロ-3-ニトロピリジンでは、通常、2位のクロル基が置換され2-フルオロ-3-ニトロピリジンが生成する。もちろん、例えばフッ素化剤(1)を大過剰量用いる等、反応条件を適宜選
25 択すればニトロ基もフッ素原子に置換され、2, 3-ジフルオロピリジンを得ることもできる。

フッ素化剤(1)の使用量は通常、式(6)の化合物においてフッ素原子と置換したい置換基1モルに対し、フッ化物イオン基準で1モル以上用いる。その上限は特に

ないが、求核置換フッ素化反応を受ける置換基を1つのみ有する場合は、反応効率の観点から好ましくは1.5～5.0モル程度の範囲である。また、求核置換フッ素化反応を受ける置換基を2以上有する場合は、上記反応性の優先順位に基づいてフッ素反応を所望しない置換基がフッ素原子で置換されない範囲で使用量を適宜設定すればよい。

本反応は、有機溶媒もしくは水またはそれらの混合溶媒の存在下において実施することもできるし、無溶媒で実施することもできる。

溶媒を用いて実施する場合の有機溶媒としては、例えばメチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル溶媒；例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；例えばシクロヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド溶媒；スルホラン、ジメチルスルフォキシドなどの含イオウ溶媒；などが例示される。

溶媒を使用する場合、その使用量は特に制限されないが、容積効率等を考慮すると、実用的には、フッ素化剤(1)1重量部に対して、通常100重量以下程度である。

反応温度があまり低いと反応が進行しにくく、また反応温度があまり高いと原料や生成物の分解等副反応が進行する恐れがあるため、実用的な反応温度は、通常-20～200℃程度の範囲である。

反応試剤の混合順は特に制限されず、例えば反応温度条件下に式(6)の求核置換フッ素化反応を受ける有機化合物にフッ素化剤(1)を加えていってもよいし、その逆でもよい。また、両試剤を同時に混合してから反応温度を調整してもよい。

本反応は、常圧条件下で実施してもよいし、加圧条件下で実施してもよい。また、反応の進行は、例えばガスクロマトグラフィ、高速液体クロマトグラフィ、薄層クロマトグラフィ、NMR、IR等の通常の分析手段により確認することができる。

反応終了後、晶析処理や蒸留等を行ったり、必要に応じて水および/または水に不溶の有機溶媒を加え、抽出処理し、得られる有機層を濃縮処理することにより、反応生成物である含フッ素化合物を取り出すことができる。取り出した含フッ素化合物は

、例えば蒸留、カラムクロマトグラフィ等の手段によりさらに精製してもよい。

ここで、水に不溶の有機溶媒としては、例えばトルエン、キシレン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒；例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素溶媒；例えばジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素溶媒；例えばジエチルエーテル、メチル *t e r t* -ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル溶媒；例えば酢酸エチル等のエステル溶媒；などが例示される。

かくして得られるフッ素化合物としては、例えば1-フルオロブタン、1-フルオロペンタン、1, 4-ジフルオロブタン、1-クロロ-4-フルオロブタン、1-フルオロヘキサン、1, 6-ジフルオロヘキサン、1-フルオロヘプタン、2-フルオロヘプタン、1-フルオロオクタン、2-フルオロオクタン、ベンジルフルオリド、4-メトキシベンジルフルオリド、4-メチルベンジルフルオリド、3, 4, 5-トリフルオロベンジルフルオリド、4-フルオロニトロベンゼン、2-フルオロニトロベンゼン、4-シアノフルオロベンゼン、1-フルオロ-2, 4-ジニトロベンゼン、テトラフルオロテレフタルニトリル、テトラフルオロイソフタルニトリル、テトラフルオロオルソフタルニトリル、1, 3-ジフルオロ-4, 6-ジニトロベンゼン、2-フルオロキノリン、2-フルオロ-5-ニトロピリジン、2-フルオロ-5-トリフルオロメチルピリジン等が例示される。

反応後は、求核置換フッ素化反応を受ける置換基を含んだ混合アルキル置換イミダゾリウム塩として、アルキル置換イミダゾリウムカチオンを回収することができる。反応液からろ過処理、分液処理等により回収された混合アルキル置換イミダゾリウム塩は、再度、フッ化物イオンにイオン交換することにより、フッ素化剤（1）として再使用することができる。

25 実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

実施例 1 (フッ素化剤 (1) ($x=1$) の製造例)

3 角フラスコに、1-メチル-3-(n -ブチル) イミダゾリウムクロライド 22 g と水 200 g を仕込み、溶解させた。別の 3 角フラスコに、フッ化銀 (I) 16.1 g と水 120 g を仕込み、溶解させた後、2 つの水溶液を 25℃ で混合し、同温度
5 で 30 分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶を水洗した。得られた濾液と洗液を合一して濃縮し、1-メチル-3-(n -ブチル) イミダゾリウムフル
オライド・2 水和物を 24.5 g 得た。収率：100%。

元素分析値： C : 49.5、H : 9.9、N : 14.5、F : 9.2

計算値 : C : 49.5、H : 9.9、N : 14.4、F : 9.8

10 $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, DMSO- d_6 , TMS 基準) : 0.90 (t, 3H)、
1.25 (m, 2H)、1.72 (m, 2H)、3.88 (s, 3H)、4.19 (t, 2H)、7.79 (d, 2H)、10.1 (bs, 1H)

実施例 2 (フッ素化剤 (1) ($x=1$) の製造例)

15 3 角フラスコに、1-メチル-3-(n -ヘキシル) イミダゾリウムクロライド 5 g と水 50 g を仕込み、溶解させた。別の 3 角フラスコにフッ化銀 (I) 3.1 g と水 50 g を仕込み、溶解させた後、2 つの水溶液を 25℃ で混合し、同温度で 30 分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶を水洗した。得られた濾液と洗液を合一して濃縮し、無色オイル 5.4 g を得た。元素分析の結果、得られたオイル
20 は 1-メチル-3-(n -ヘキシル) イミダゾリウムフルオライドの 2 水和物と同定された。収率：99%。

元素分析値： C : 54.4、H : 11.0、N : 12.7、F : 8.3

計算値 : C : 54.0、H : 10.4、N : 12.6、F : 8.5

25 $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, DMSO- d_6 , TMS 基準) : 0.90 (m, 3H)、
1.29 (m, 6H)、1.78 (m, 2H)、3.89 (s, 3H)、4.18 (q, 2H)、7.82 (d, 2H)、10 (bs, 1H)

実施例 3 (フッ素化剤 (1) ($x=1$) の製造例)

3 角フラスコに、1-メチル-3-(*n*-オクチル) イミダゾリウムクロライド 5.0 g と水 50 g を仕込み、溶解させた。別の 3 角フラスコにフッ化銀 (I) 2.74 g と水 50 g を仕込み、溶解させた後、2 つの水溶液を 25℃ で混合し、同温度で 30 分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶を水洗した。得られた濾液と洗液を合一して濃縮し、無色オイル 5.8 g を得た。元素分析の結果、得られたオイルは 1-メチル-3-(*n*-オクチル) イミダゾリウムフルオライドの 3 水和物と同定された。収率：100%。

10 元素分析値： C : 53.6、H : 10.8、N : 10.1、F : 6.7

計算値 : C : 53.6、H : 11.0、N : 10.4、F : 7.1

¹H-NMR (δ ppm、DMSO-*d*6、TMS 基準) : 0.86 (m、3H)、

1.20 (m、10H)、1.77 (m、2H)、3.89 (s、3H)、4.

16 (q、2H)、7.80 (d、2H)、10 (bs、1H)

15

実施例 4 (フッ素化剤 (1) ($x=0.475$) の製造例)

3 角フラスコに、1-メチル-3-(*n*-ブチル) イミダゾリウムクロライド 5.0 g と水 50 g を仕込み、溶解させた。別の 3 角フラスコに、フッ化銀 (I) 1.72 g と水 30 g を仕込み、溶解させた後、2 つの水溶液を 25℃ で混合し、同温度で 30 分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶を水洗した。得られた濾液と洗液を合一して濃縮し、無色オイル 5.8 g を得た。このオイルは、0℃ でも液体であった。元素分析の結果、得られたオイルはフッ化物イオン 47.5 モル%、塩化物イオン 52.5 モル% の混合アニオンと 1-メチル-3-*n*-ブチルイミダゾリウムカチオンとからなる塩の 2 水和物と同定された。

25 収率：100%。

元素分析値： C : 48.2、H : 9.5、N : 14.1、F : 4.6、Cl : 9.

計算値： C : 47.4、H : 9.5、N : 13.8、F : 4.5、Cl : 9.2
1H-NMR (δ ppm, DMSO-d₆, TMS基準) : 0.88 (t, 3H)、
1.25 (m, 2H)、1.78 (m, 2H)、3.90 (s, 3H)、4.19 (t, 2H)、7.85 (d, 2H)、10.0 (bs, 1H)

5

実施例5 (フッ素化剤(1) (x=0.83)の製造例)

3角フラスコに、1-メチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムクロライド5.0gと水50gを仕込み、溶解させた。別の3角フラスコに、フッ化銀(I)3.0gと水30gを仕込み、溶解させた後、2つの水溶液を25℃で混合し、同温度で
10 30分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶を水洗した。得られた濾液と洗液を合一して濃縮し、無色オイル5.6gを得た。このオイルは、室温では一部が結晶化した。元素分析の結果、得られたオイルはフッ化物イオン83モル%、塩化物イオン17モル%の混合アニオンと1-メチル-3-n-ブチルイミダゾリウムカチオンとからなる塩の2水和物と同定された。

15 収率：99%。

元素分析値： C : 47.3、H : 9.8、N : 13.8、F : 8.1、Cl : 3.1

計算値： C : 48.7、H : 9.7、N : 14.2、F : 8.0、Cl : 3.1
20 1H-NMR (δ ppm, DMSO-d₆, TMS基準) : 0.88 (t, 3H)、
1.20 (m, 2H)、1.75 (m, 2H)、3.88 (s, 3H)、4.19 (t, 2H)、7.85 (d, 2H)、9.85 (s, 1H)

実施例6 (フッ素化剤(1) (x=0.61)の製造例)

25 3角フラスコに、1-メチル-3-(メトキシエトキシメチル)イミダゾリウムクロライド12.0gと水50gを仕込み、溶解させた。別の3角フラスコに、フッ化銀(I)5.33gと水30gを仕込み、溶解させた後、2つの水溶液を25℃で混合し、同温度で30分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶を水洗し

た。得られた濾液と洗液を合一して濃縮し、無色オイル12.6 gを得た。このオイルは、室温では一部が結晶化した。元素分析の結果、得られたオイルはフッ化物イオン61モル%、塩化物イオン39モル%の混合アニオンと1-メチルー3-（メトキシエトキシメチル）イミダゾリウムカチオンとからなる塩の1.3水和物と同定された。

収率：99%。

元素分析値： C：42.7、H：8.0、N：12.6、F：5.8、Cl：6.9

10 計算値： C：43.6、H：8.0、N：12.7、F：5.3、Cl：6.3
1H-NMR (δ ppm, DMSO-d₆, TMS基準)：3.19 (s, 3H)、
3.44 (m, 2H)、3.67 (m, 2H)、3.97 (s, 3H)、
5.69 (s, 2H)、7.95 (d, 2H)、10.1 (bs, 1H)

15 実施例7（フッ素化剤（1）（ $x=0.61$ ）の製造例）

3角フラスコに、1-メチルー3-（*n*-ブチル）イミダゾリウムクロライド1.75 gとメタノール10 g（含水率1重量%）を仕込み、溶解させた。別の3角フラスコに、フッ化カリウム460 mgとメタノール10 g（含水率1重量%）を仕込み、溶解させた後、2つのメタノール溶液を25℃で混合し、同温度で30分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶をメタノール（含水率1重量%）で洗浄した。得られた濾液と洗液とを合一して濃縮した。濃縮オイルから析出した白色粉末をデカンテーションで除いた後、白色粉末を少量のメタノールで洗浄し、濾洗液と濃縮オイルとを合一した後に、再度濃縮して、無色オイル2.10 gを得た。このオイルは、室温で放置すると結晶化した。元素分析の結果、得られたオイルはフッ化物イオン61モル%、塩化物イオン39モル%の混合アニオンと1-メチルー3-（*n*-ブチル）イミダゾリウムカチオンとからなる塩で2/3モルのメタノールと4/3モルの水を含有していると同定された。

イミダゾリウムカチオン基準での収率：100%。

元素分析値： C : 48.5、H : 10.3、N : 13.7、F : 5.7、Cl : 6.7

計算値： C : 49.5、H : 9.8、N : 13.3、F : 5.5、Cl : 6.6

- 5 $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, DMSO- d_6 , TMS基準) : 0.90 (t, 3H)、1.23 (m, 2H)、1.78 (m, 2H)、3.10 (s, メタノールMe基)、3.90 (s, 3H)、4.22 (t, 2H)、7.85 (d, 2H)、8.5 (bs, 1H)

10 実施例8 (フッ素化剤 (1) ($x=0.47$) の製造例)

- 3角フラスコに、1-メチル-3-(n -ブチル)イミダゾリウムクロライド8.20gとメタノール50g (含水率1重量%)を仕込み、溶解させた。別の3角フラスコに、フッ化カリウム1.4gとメタノール35g (含水率1重量%)を仕込み、溶解させた後、2つのメタノール溶液を25℃で混合し、同温度で30分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶をメタノール (含水率1重量%)で洗浄した。得られた濾液と洗液とを合一して濃縮した。濃縮オイルから析出した白色粉末をデカンテーションで除いた後、白色粉末を少量のメタノールで洗浄し、濾洗液と濃縮オイルとを合一した後に、再度濃縮して、無色オイル9.61gを得た。このオイルは、室温で放置すると結晶化した。元素分析の結果、得られたオイルはフッ化物イオン47モル%、塩化物イオン53モル%の混合アニオンと1-メチル-3-(n -ブチル)イミダゾリウムカチオンとからなる塩で2/3モルのメタノールと1モルの水を含有していると同定された。

イミダゾリウムカチオン基準での収率：100%。

- 25 元素分析値： C : 49.5、H : 10.1、N : 14.0、F : 4.5、Cl : 9.6

計算値： C : 50.4、H : 9.6、N : 13.6、F : 4.3、Cl : 9.1

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, DMSO- d_6 , TMS基準) : 0.90 (t, 3H)、

1. 2 3 (m、2 H)、1. 7 8 (m、2 H)、3. 1 0 (s、メタノールMe基)
、3. 9 0 (s、3 H)、4. 2 1 (t、2 H)、7. 9 0 (d、2 H)、8. 5 (b s、1 H)

5 (以下、フッ素化剤(1)を用いたフッ素化反応)

実施例 9

還流冷却管を付した50 mLフラスコに、実施例1で合成したフッ素化剤(1) 500 mgとベンジルブロマイド171 mgを仕込み、80℃で5時間攪拌した。室温まで冷却後、酢酸エチル5 gを加えて攪拌・静置すると2層に分離した。その上層を
10 ガスクロマトグラフィー(内部標準法)にて分析したところ、主生成物はベンジルフルオライドであった。

収率：95%。

実施例 10

15 実施例9において使用したベンジルブロマイド171 mgに代えてパラトルエンスルホン酸n-オクチル284 mgを用いて150℃で3時間攪拌する以外は実施例9と同様に実施した。主生成物は1-フルオロオクタンであった。

収率：98%。

20 実施例 11

実施例9において使用した臭化ベンジル171 mgに代えて1-ブロモオクタン193 mgを用いて100℃で3時間攪拌する以外は実施例9と同様に実施した。主生成物は1-フルオロオクタンであった。

収率：90%。

25

実施例 12

実施例9において使用した臭化ベンジル171 mgに代えて4-クロロニトロベンゼン158 mgを用いて150℃で3時間攪拌する以外は実施例9と同様に実施した

。主生成物は4-フルオロニトロベンゼンであった。

収率：88%。

実施例 13

- 5 還流冷却管を付した50mLフラスコに、実施例4で合成したフッ素化剤(1) 640mgとベンジルクロライド254mgを仕込み、80℃で3時間攪拌した。室温まで冷却後、酢酸エチル5gを加えて攪拌・静置すると2層に分離した。その上層をガスクロマトグラフィー(内部標準法)にて分析したところ、主生成物はベンジルフルオライドであった。
- 10 収率：75%(ベンジルクロライド基準)。ベンジルクロライドが25%回収された。フッ素化剤(1)のフッ化物イオン基準での収率は100%であった。

実施例 14

- 還流冷却管を付した50mLフラスコに、実施例5で合成したフッ素化剤(1) 300mgとベンジルクロライド127mg、アセトニトリル500mgを仕込み、80℃で3時間攪拌した。室温まで冷却後、酢酸エチル5gを加えて攪拌・静置すると2層に分離した。その上層をガスクロマトグラフィー(内部標準法)にて分析したところ、主生成物はベンジルフルオライドであった。
- 15 収率：99%(ベンジルクロライド基準)。ベンジルクロライドが1%回収された。
- 20 フッ素化剤(1)のフッ化物イオン基準での収率は79%であった。

実施例 15

- 還流冷却管を付した50mLフラスコに、実施例2で合成したフッ素化剤(1) 330mgと1-オクチルクロライド149mgを仕込み、100℃で4時間攪拌した。
- 25 室温まで冷却後、酢酸エチル5gと水5gを加えて攪拌・静置すると2層に分離した。その上層をガスクロマトグラフィー(内部標準法)にて分析したところ、主生成物は1-オクチルフルオライドであった。
- 収率：63%(1-オクチルクロライド基準)。1-オクチルクロライドが32%回

収された。

実施例 1 6

実施例 1 5 で、実施例 2 で合成したフッ素化剤 (1) の代わりに、実施例 3 で合成
5 したフッ素化剤 (1) を 3 2 0 m g 用いる以外は実施例 1 5 と同様に実施して、1 -
オクチルフルオリドを得た。

収率：6 4 % (1 -オクチルクロライド基準)。1 -オクチルクロライドが 3 2 % 回
収された。

10 実施例 1 7

還流冷却管を付した 5 0 m L フラスコに、実施例 1 で合成したフッ素化剤 (1) 5
0 0 m g、2, 6 -ジブロモピリジン 2 3 6 m g およびアセトニトリル 2 g を仕込み
、8 0 °C で 3 時間攪拌した。室温まで冷却後、酢酸エチル 5 g、水 5 を加えて攪拌・
静置すると 2 層に分離した。その上層をガスクロマトグラフィー (内部標準法) にて
15 分析したところ、主生成物は 2 -フルオロ - 6 -ブロモピリジンであった。

収率：7 8 % (2, 6 -ジブロモピリジン基準)。2, 6 -ジブロモピリジンが 2 0
% 回収された。

実施例 1 8

20 還流冷却管を付した 5 0 m L フラスコに、実施例 1 で合成したフッ素化剤 (1) 6
0 0 m g とベンジルクロライド 2 5 0 m g を仕込み、8 0 °C で 3 時間攪拌した。室温
まで冷却後、n -ヘキサン 5 g と水 5 g を加えて攪拌・静置すると 2 層に分離した。
その上層をガスクロマトグラフィー (内部標準法) にて分析したところ、主生成物は
ベンジルフルオリドであった。

25 収率：9 4 % (ベンジルクロライド基準)。ベンジルクロライドが 6 % 回収された。

実施例 1 9 (フッ素化剤 (1) のリサイクル使用)

実施例 1 8 で得られた水層に、フッ化銀 3 9 0 m g を水 5 g に溶解した水溶液を加

- え、25℃で2時間攪拌後に、析出した結晶をろ過して除去し、濃縮して淡黄色オイル605mgを得た。このオイルに、ベンジルクロライド250mgを加え、80℃で3時間攪拌した。室温まで冷却後、n-ヘキサン5gと水5gを加えて攪拌・静置すると2層に分離した。その上層をガスクロマトグラフィー（内部標準法）にて分析したところ、主生成物はベンジルフルオライドであった。
- 収率：95%（ベンジルクロライド基準）。ベンジルクロライドが5%回収された。

実施例20

- 還流冷却管を付した50mLフラスコに、実施例7で得た1-メチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムフルオライド430mgとベンジルクロライド127mgを仕込み、80℃で3時間攪拌した。室温まで冷却後、酢酸エチル5gを加えて攪拌・静置すると2層に分離した。その上層をガスクロマトグラフィー（内部標準法）にて分析したところ、主生成物はベンジルフルオライドであった。収率：95%。

15 実施例21

- 3角フラスコに、1-メチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムブロマイド5.0gとメタノール50g（含水率1重量%）を仕込み、溶解させた。別の3角フラスコに、フッ化カリウム1.33gとメタノール33g（含水率1重量%）を仕込み、溶解させた後、2つのメタノール溶液を25℃で混合し、同温度で30分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶をメタノール（含水率1重量%）で洗浄した。得られた濾液と洗液とを合一して濃縮した。濃縮オイルから析出した白色粉末をデカンテーションで除いた後、白色粉末を少量のメタノールで洗浄し、濾洗液と濃縮オイルとを合一した後に、再度濃縮して、無色オイル4.76gを得た。

- 還流冷却管を付した50mLフラスコに、合成した無色オイル（フッ素化剤（1,1,1-トリフルオロ-2,2,2-トリメチルエタン）400mgとp-トルエンスルホン酸n-オクチル284mgを仕込み、80℃で5時間攪拌した。室温まで冷却後、酢酸エチル5gを加えて攪拌・静置すると2層に分離した。その上層をガスクロマトグラフィー（内部標準法）にて分析したところ、主生成物はn-オクチルフルオライドであった。

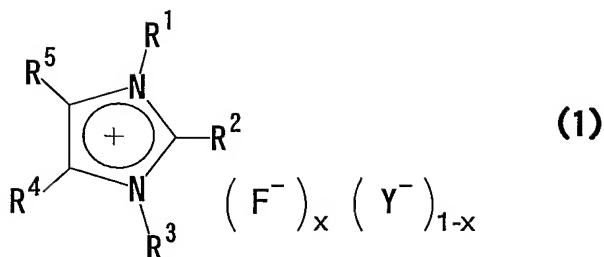
収率：98%。

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、腐食性や毒性の高いフッ化水素もしくはその塩等を用いることなく、脂肪族および芳香族の含フッ素化合物を効率よく容易に製造することができる。
- 5 さらに、本発明のフッ素化剤は、それ自体がイオン性液体の性質も有しているため回収・再利用が容易であり、また、式（1）においてxを適宜選択することにより融点を室温以下にすることもできるため幅広い温度条件で反応を実施可能である等、工業的な取り扱いや環境の面においても有利である。

請 求 の 範 囲

1. 式 (1) :



(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよい

5 アルキル基を表し、

R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表し、

$0 < x \leq 1$ であり、

Y^- はフッ化物イオン以外の 1 価のアニオンを表す。) で示されるフッ素化

10 剤を式 (6) :



(式中、 R は、置換もしくは無置換の飽和炭化水素基、または置換もしくは無置換の芳香族基を表し、 L は、脱離基を表し、 n は 1 以上の整数を表す。) の有機化合物と反応させることを特徴とする式 (7) :

15



(式中、 R は前記のとおりであり、 m は、不等式: $1 \leq m \leq n$ を満たす整数を表す。

) で表される含フッ素有機化合物の製造方法。

2. R が、置換されていてもよい飽和炭化水素基である請求項 1 に記載
20 の製造方法。

3. R が、置換されていてもよい芳香族基である請求項 1 に記載の製造方法。

4. L が塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、ニトロ基、スルホ基、置換されていてもよいアルキルスルホニルオキシ基、置換されていてもよいアリアルスル
25 ホニルオキシ基、置換されていてもよいアルキルカルボニルオキシ基または置換され

ていてもよいアリールカルボニルオキシ基である請求項 1、2 もしくは 3 に記載の製造方法。

5. 式 (1) のフッ素化剤が無水塩である請求項 1 に記載の製造方法

。

5 6. 式 (1) のフッ素化剤が、メタノール、水もしくは両者の付加体である請求項 1 に記載の製造方法。

7. $X = 1$ である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法。

8. $0 < X < 1$ である請求項 1 項 1 ~ 6 のいずれかに記載の製造方法

。

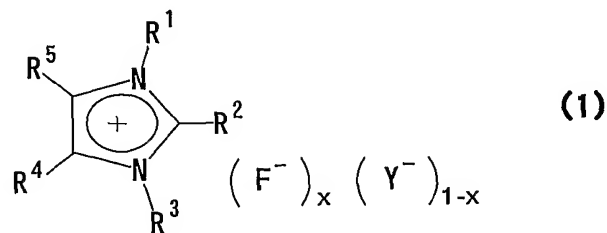
10 9. $0.4 < X < 0.9$ である請求項 8 に記載の製造方法。

10. Y^- で示される 1 価のアニオンがハロゲン化物イオン、ホウ酸イオン、リン酸イオン、アンチモン酸イオン、スルホン酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、カルボン酸イオンまたはアミドイオンである請求項 1 または 8 に記載の製造方法。

15 11. Y^- が Cl^- または Br^- である請求項 10 に記載の製造方法。

12. n が 1、2、もしくは 3 を表す請求項 1 に記載の製造方法。

13. 式 (1) :



(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよい

20 アルキル基を表し、

R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表し、

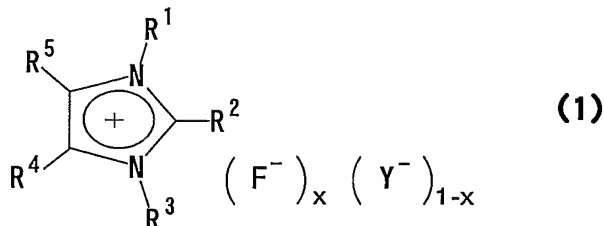
$0 < x \leq 1$ であり、

Y^- はフッ化物イオン以外の 1 価のアニオンを表す。

25 ただし、 $x = 1$ のとき、 R^1 と R^3 のいずれか一方がメチル基を表わし、他方

がエチル基である場合を除く。)で示されるイミダゾリウム塩無水物。

14. 式(1) :



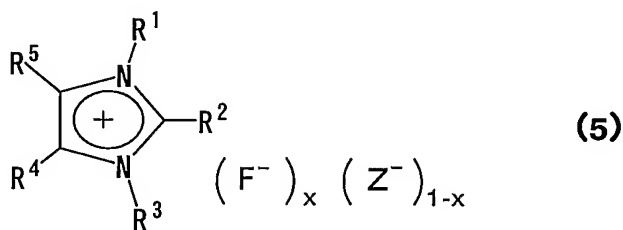
(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表し、

R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表し、 $0 < x < 1$ であり、

Y^- はフッ化物イオン以外の1価のアニオンを表す。)のイミダゾリウム塩。

15. Y^- で示される1価のアニオンがハロゲン化物イオン、ホウ酸イオン、リン酸イオン、アンチモン酸イオン、スルホン酸イオン、硝酸イオン、炭酸イオン、カルボン酸イオンまたはアミドイオンである請求項13に記載のイミダゾリウム塩。

16. 式(5) :



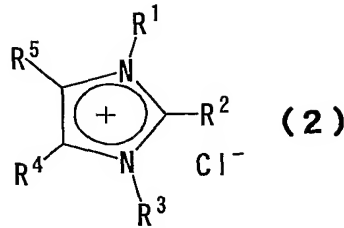
(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表し、

R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表し、

20 Z^- は塩化物イオンまたは臭化物イオンを表し、 $0 < x < 1$ である。)のイミダゾリウム塩。

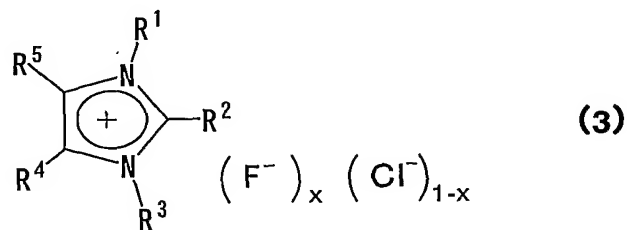
17. $0.4 < X < 0.9$ である請求項13、14、15または16に記載のイミダゾリウム塩。

18. 式(2) :



(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表し、

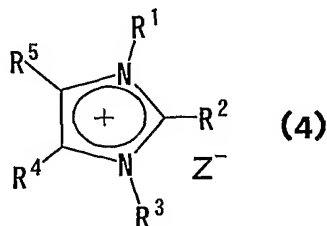
R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表す。) で示されるイミダゾリウムクロライドとフッ化銀とを反応させることを特徴とする式(3) :



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および R^5 は上記と同じ意味を表し、 $0 < x \leq 1$ である。) のイミダゾリウム塩の製造方法。

19. フッ化銀が1価のフッ化銀である請求項18に記載の製造方法。

20. 式(4) :

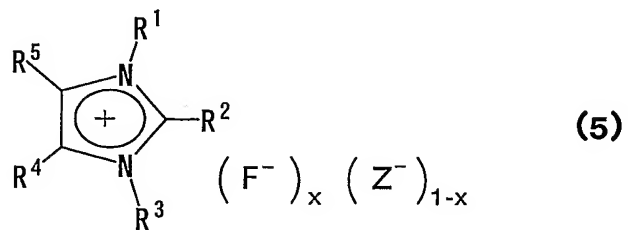


(式中、 R^1 および R^3 は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表し、

R^2 、 R^4 および R^5 はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表し、

Z^- は塩化物イオンまたは臭化物イオンを表す。) のイミダゾリウム塩をフ

ッ化カリウムとメタノール中で反応させることを特徴とする式（５）：



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および Z は上記と同じ意味を表し、 $0 < x \leq 1$ である。）で示されるイミダゾリウム塩の製造方法。

- 5 21. 請求項20に記載の式（5）で示されるアルキル置換イミダゾリウム塩のフッ素化剤としての使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019671

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C17/20, 07C17/093, C07C19/08, C07C22/08, C07D233/58,
C07D213/61, C07B39/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C17/093-17/21, C07C19/08-19/16, C07C22/08, C07D233/58,
C07B39/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1940-1992 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1992 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-335734 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 28 November, 2003 (28.11.03), Claims; Par. No. [0013] (Family: none)	13-17 18-20
X	JP 2003-535054 A (Atofina), 25 November, 2003 (25.11.03), Claims & WO 01/081353 A1 & US 2004-0033892 A	13-17
X	JP 2-305988 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 19 December, 1990 (19.12.90), Claims; page 2, lower left column, lines 10 to 11 & EP 398358 A2 & US 5041194 A1	13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 February, 2005 (15.02.05)

Date of mailing of the international search report
01 March, 2005 (01.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019671

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-54188 A (Nippon Steel Corp.), 28 February, 1995 (28.02.95), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	13
Y	JP 2003-515573 A (THE QUEEN'S UNIVERSITY OF BELFAST), 07 May, 2003 (07.05.03), Par. Nos. [0003] to [0004] & WO 01/040146 A1 & EP 1233936 A	18-20
Y	DERMEIK S. and SASSON Y., "Synthesis of quaternary ammonium fluoride salts by a solid-liquid halogen exchange process in protic solvents", Journal of Organic Chemistry, 1989, 54, pages 4827 to 4829	18-20
Y	Document 7: Shin Kagaku Jiten, The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., 20 February, 1958 (20.02.58), page 866, left column	18-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019671

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-21 relate to an alkyl-substituted imidazolium salt.

This compound, however, is publicly known as described in document 1 or the like, and thus cannot be a novel common technical feature. Consequently, claims 1-21 cannot be considered as a single invention.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C17/20, 07C17/093, C07C19/08, C07C22/08, C07D233/58, C07D213/61, C07B39/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C17/093-17/21, C07C19/08-19/16, C07C22/08, C07D233/58, C07B39/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1940-1992年
 日本国公開実用新案公報 1971-1992年
 日本国登録実用新案公報 1994-1996年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2003-335734 A (三菱化学株式会社), 2003. 11. 28, 特許請求の範囲, 【0013】 (ファミリーなし)	13-17 18-20
X	JP 2003-535054 A (アトフィナ), 2003. 11. 25, 特許請求の範囲 & WO 01/081353 A1 & US 2004-0033892 A	13-17
X	JP 2-305988 A (三菱油化株式会社), 1990. 12. 19, 特許請求の範囲, 2頁左下欄10行~11行 & EP 398358 A2 & US 5041194 A1	13
X	JP 7-54188 A (新日本製鐵株式会社), 1995. 02. 28, 特許請求の範囲	13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 02. 2005

国際調査報告の発送日

01. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田村 聖子

4H

3554

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求1~21は、アルキル置換イミダゾリウム塩に関するものである。

しかしながら、当該化合物は、文献1等に表示される通り、公知のものであるから、当該点を共通の新規な特徴として一の発明を把握することができない。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。